

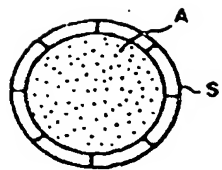
(k)

L1 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN  
AN 1989-140093 [19] WPINDEX  
DNN N1989-106892 DNC C1989-061951  
TI Porous spherical iron-oxide for pigments, fillers etc. - obtd. by mixing  
sodium bi carbonate with emulsion contg. ferric nitrate, surfactant and  
organic solvent.  
DC E31 G01 J04 L03 S03 V02 X12  
PA (AGEN) AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY; (SHMC) SHIMIZU CONSTRUCTION  
CYC 1  
PI JP 01083522 A 19890329 (198919) \* 6 <--  
JP 04077689 B 19921209 (199301) 6 C01G049-02  
ADT JP 01083522 A JP 1987-243289 19870928; JP 04077689 B JP 1987-243289  
19870928  
FDT JP 04077689 B Based on JP 01083522  
PRAI JP 1987-243289 19870928  
IC ICM C01G049-02  
ICS B01J013-02; B01J020-06; G01N030-48; H01B001-08  
ICA C09K003-14  
/ BINARY DATA / KITAGUCHI2trn001.TIF  
AB JP 01083522 A UPAB: 19930923  
Porous iron-oxide has almost perfect spherical shape (mean dia. = 0.1-20  
micron), and porous structure (pore aperture = 2-60 nm). Prodn. of porous  
spherical iron-oxide is effected by mixing the Na hydrogen carbonate with  
W/O type emulsion prep'd. by mixing ferric nitrate, surfactant, and organic  
solvent.  
USE/ADVANTAGE - For mfg. porous spherical iron-oxide, for pigments,  
abrasives, catalysts, electroconductive filler, microcapsules, magnetic  
raw materials, absorbent, dehumidifiers, carriers of catalysts, fillers  
for liq. or gas chromatography. The material has high fluidity, it is  
possible to minimise the size, to decrease the wt. and to raise the  
strength of the prods. Prodn. cost are lower.  
1/3  
FS CPI EPI  
FA AB; GI; DCN  
MC CPI: E35-U01; G01-A05; J01-D01A; J01-E01; J01-E03A; J04-A06; J04-B01C;  
J04-E03; J04-E04; L03-A02C; L03-B02B  
EPI: S03-E09C; V02-A01B; X12-D01B

START LOCAL KERMIT RECEIVE PROCESS

BINARY DATA HAS BEEN DOWNLOADED TO MULTIPLE FILES 'IMAGEnnn.TIF'

BEST AVAILABLE COPY



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-83522

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月29日

C 01 G 49/02

Z-7202-4G

B 01 J 13/02

L-8317-4G

20/06

A-6939-4G※

審査請求 有 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 酸化鉄多孔性微小球およびその製造方法

⑮ 特 願 昭62-243289

⑯ 出 願 昭62(1987)9月28日

特許法第30条第1項適用 昭和62年9月7日 社団法人日本化学会発行の「第40回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集」において発表

⑰ 発 明 者 中 原 佳 子 大阪府池田市荘園1丁目9番20号

⑱ 発 明 者 中 原 藤 也 大阪府池田市荘園1丁目9番20号

⑲ 発 明 者 蔭 山 博 之 大阪府豊中市服部西町1丁目3番25号

⑳ 発 明 者 田 中 勲 東京都中央区京橋2丁目16番1号 清水建設株式会社内

㉑ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

㉒ 復 代 理 人 弁 理 士 志 賀 正 武 外2名

㉓ 出 願 人 清 水 建 設 株 式 有 限 公 司 東京都中央区京橋2丁目16番1号

㉔ 代 理 人 弁 理 士 志 賀 正 武 外2名

最終頁に続く

#### 明 細 書

#### 1. 発明の名称

酸化鉄多孔性微小球およびその製造方法

#### 2. 特許請求の範囲

(1) 酸化鉄から構成され、平均粒径0.1~20 $\mu$ mのほぼ範囲のほぼ完全な球状を呈し、多孔性構造を有し、かつ、約2~60nmの細孔径を有することを特徴とする酸化鉄多孔性微小球。

(2) 硝酸鉄(Ⅲ)水溶液と界面活性剤を有機溶媒に溶かした溶液とを混合してW/O型乳濁液を調製し、次いでこのW/O型乳濁液と炭酸水素ナトリウム水溶液とを混合することを特徴とする酸化鉄多孔性微小球の製造方法。

#### 3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

この発明は、顔料、研磨材、触媒、導電性フィラー、磁性材料、マイクロカプセル、吸着剤、吸着剤、触媒担体、液体クロマトグラフィーまたはガスクロマトグラフィー用カラム充填剤などとし

て幅広い用途に用いられる酸化鉄多孔性微小球の製造方法に関する。

「従来技術およびその問題点」

従来、酸化鉄粉末は、顔料、研磨材、粉末冶金原料、触媒、磁性材料、導電材料、電極などとして、多くの分野で用いられている。

このような酸化鉄粉末の製法として、以下の①~⑤に示すような方法が知られている。

① 硫酸鉄(Ⅱ)懸濁液を空気酸化して $\alpha$ -FeO(OH)を生成し、加熱脱水して $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とする方法。

② 水酸化鉄(Ⅲ)の沈殿を蒸留水に分散し、耐圧管またはオートクレーブ中で加熱脱水して $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とする方法。

③  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を還元してFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を生成し、これを低温でおだやかに酸化して $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とする方法。

④ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>と鉄粉をアルゴンガス中で加熱して還元してFeOとする方法。

⑤ シュウ酸鉄(Ⅱ)(FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)を

## 特開昭64-83522(2)

真空中で加熱脱水し、アルゴン気流中で還元してFeOとする方法。

しかしながら、これらの方法によって酸化鉄粉末を製造した場合には、粉体粒子の形状が不定形で非球状となるため、以下の(i)~(vi)に示すような問題点がある。

- (i) 粉体粒子が凝集してフロックを作りやすい。
- (ii) 他のものとの混合において分散性が悪い。
- (iii) 充填剤として用いる場合、充填率が低い。
- (iv) 粉体の嵩が増大して輸送効率、貯蔵効率が悪い。
- (v) 複合材料とした場合、強度の低下をもたらす。
- (vi) 形、大きさの均一な粉体粒子が得られ難い。

一方、酸化鉄微小球の従来の製造方法の一つとして、特許第1184016号の方法に従って硫酸鉄(II)を用いる方法が知られている。(色材協会誌 49巻 349頁 (1976))。

この方法は、硫酸鉄(II)水溶液と界面活性剤のベンゼン溶液とを混合して上記硫酸鉄(II)水溶液

の液滴が分散するW/O型乳濁液を調製し、次いでこのW/O型乳濁液に炭酸水素ナトリウム水溶液を混合してこの炭酸水素ナトリウムと上記硫酸鉄(II)水溶液の液滴とを反応させるものである。

しかしながら、このような方法によって酸化鉄の微小球を製造した場合には、以下の(i)~(v)に示すような問題点があった。

- (i) 硫酸鉄(II)水溶液が空气中で極めて酸化されやすいため、この硫酸鉄(II)水溶液の変性によって微小球の製造が不可能になることがある。
- (ii) 硫酸鉄(II)水溶液の酸化を防ぐためには、原料調製および反応を窒素ガスのような不活性ガス中で行う必要がある。
- (iii) 生成した微小球を使用する場合、この微小球中に残存する $SO_4^{2-}$ が例えば触媒毒のような機能阻害因子となることがある。
- (iv) 残存する $SO_4^{2-}$ が高温でも分解せず、除去しにくい。
- (v) 以上のような問題点を解決するには、特別な設備等が必要でコストが高い。

## 「問題点を解決するための手段」

これらの問題点は、硝酸鉄(III)水溶液と界面活性剤の有機溶媒溶液とを混合してW/O型乳濁液を調製し、次いでこのW/O型乳濁液と炭酸水素ナトリウム水溶液とを混合することによって解決される。

## 「作用」

本発明においては、特許第1184016号に記載の製造方法を硝酸鉄(III)水溶液と炭酸水素ナトリウム水溶液との反応に適用する。すなわち、硝酸鉄(III)水溶液を界面活性剤によって有機溶媒中に液滴として分散させ、この有機溶媒と炭酸水素ナトリウム水溶液とを混合することによって沈殿反応を硝酸鉄(III)水溶液の液滴の界面で行わせ、液滴表面に水に不溶な壁膜を形成させることによってこの壁膜からなる微小球を製造する。

## 「実施例」

以下、本発明によって酸化鉄多孔性微小球を製造する場合の製造過程の一実施例を順を追って詳細に説明する。

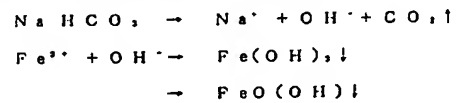
まず、硝酸鉄(III)水溶液と界面活性剤ベンゼン溶液とを容積比1:3~1:5の割合で混合し、振とう機または攪拌機により乳化してW/O型乳濁液とする。この操作により、第1図に示すように、硝酸鉄(III)水溶液の液滴Aの周囲を界面活性剤の分子Sが包囲し、上記硝酸鉄(III)水溶液の液滴が多数生成してベンゼン中に分散した状態となる。この際、硝酸鉄(III)水溶液の濃度は、1mol/l以下では安定な壁膜が形成しにくく、3mol/l以上では溶解度を越えるため、1~3mol/lの範囲が最適である。また、乳化に用いる界面活性剤としては、HLB値が4~7程度の非イオン性界面活性剤を使用する。具体的には、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエートであり、その濃度を1~2%とする。界面活性剤についてのこれらの条件は、安定なW/O型乳濁液を調製するために決定されたものであり、上記界面活性剤の濃度を1%以下とした場合、あるいは上記以外の界面活性剤を用いた場合には、安定なW/O型乳濁液が調製され

## 特開昭64-83522 (3)

ず、壁膜形成の途中で崩壊した不定形粒子が多量に混入する。また、上記界面活性剤の濃度を2%以上とした場合には、界面活性剤が粒子表面に多量に残存し、後処理の水洗浄によって界面活性剤を完全に除去することができなくなる。

次に、上記W/O型乳濁液を炭酸水素ナトリウム水溶液と混合して攪拌または振とうする。このようにすると、W/O型乳濁液中からベンゼンが分離して上記液滴Aが炭酸水素ナトリウム水溶液中に分散し、この炭酸水素ナトリウム水溶液が液滴Aの周囲の界面活性剤Sを通過して液滴Aの界面で硝酸鉄(Ⅲ)水溶液と反応し、第2図に示すように、液滴Aの表面に水に不溶な壁膜Cが形成して球状の粒子となる。この場合、炭酸水素ナトリウム水溶液の濃度を飽和溶液以下の濃度とすると安定で強固な壁膜が形成されにくいため、炭酸水素ナトリウム水溶液として、水溶液1ℓに対して1.5molの炭酸水素ナトリウムが混合された炭酸水素ナトリウムの飽和溶液を用いる。また、反応温度は、20℃以下では反応速度が小さく、40

℃以上ではW/O型乳濁液が容易に破壊されて球状の粒子が得られにくいため、20~40℃とする。またその際、壁膜を完全に形成させて、後述する後処理の段階で粒子が崩壊するのを免れるためには、反応時間を約80~100分とする必要がある。なお、上記液滴Aの表面では、以下に示すような反応が進行すると考えられる。



上記の反応が終了した後、上記W/O乳濁液に7000rpmで10分間遠心分離を行って上記粒子を収集し、次いで、この粒子に水洗、メタノール洗浄を順次行なうことによって、粒子表面に残存する硝酸鉄(Ⅲ)などの水溶性の副生成物、および粒子表面に残存する界面活性剤などを除去する。このような一連の操作によって、第3図に示すように、壁膜Cからなる多孔性微小球または多孔性中空微小球が生成する。

なお、このようにして得られた酸化鉄多孔性微

小球は、アモルファスの酸化鉄からなるが、これを500~900℃で20時間程度焼成することにより、ヘマタイトからなる多孔性微小球が得られる。また、通常の焼成では該多孔性微小球がヘマタイト( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )となるが、これを還元処理または酸化処理することによりウスタイト( $\text{FeO}$ )、マグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、マグヘマイト( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )などからなる多孔性微小球を得ることも可能である。

以下、この発明の実験例を挙げる。

## (実験例1)

- ① 3mol/ℓの硝酸鉄(Ⅲ)水溶液2.5mlを界面活性剤(ソルビタンモノステアレート)の1%ベンゼン溶液12.5ml中に加え、攪拌機で3分間乳化してW/O型乳濁液を調製した。
- ② 上記W/O型乳濁液を1.5mol/ℓ炭酸水素ナトリウム水溶液100ml中に添加し、30℃で90分間攪拌した。
- ③ 終了後、遠心分離(×7000rpm、10分)によりベンゼン相および水相を除去し、沈殿物を

収集した。

④ 上記沈殿物をメタノール洗浄および水洗浄し、界面活性剤と水溶性無機塩を除去した。

⑤ 110℃で17時間乾燥し、生成物を得た。

以上の操作により、アモルファス酸化鉄からなる平均粒径0.932μm、細孔径2~55nm、比表面積396.6m<sup>2</sup>/gの多孔性微小球が約0.4g得られた。

第4図は、この多孔性微小球の走査型電子顕微鏡写真であり、第5図は、この多孔性微小球の細孔分布を示すグラフである。

## (実験例2)

- ① 2mol/ℓの硝酸鉄(Ⅲ)水溶液2.5mlを界面活性剤(ソルビタンモノステアレート)の1%ベンゼン溶液12.5ml中に加え、攪拌機で3分間乳化してW/O型乳濁液を調製した。
- ②~⑤ 実験例1と同じ。

以上の操作により、アモルファス酸化鉄からなる平均粒径0.762μm、細孔径2~55nm、比表面積365.2m<sup>2</sup>/gの多孔性微小球が約0.3

特開昭64-83522(4)

g 得られた。

( 実験例 3 )

① 1 mol/l の硝酸鉄(Ⅲ)水溶液 2.5 ml を界面活性剤(ソルビタンモノステアレート)の 1%ベンゼン溶液 12.5 ml 中に加え、攪拌機で 3 分間乳化して W/O 型乳濁液を調製した。

②~⑤ 実験例 1 と同じ。

以上の操作により、アモルファス酸化鉄からなる平均粒径 0.489  $\mu\text{m}$ 、細孔径 2~55 nm、比表面積 259.8  $\text{m}^2/\text{g}$  の多孔性微小球が約 0.2 g 得られた。

( 実験例 4 )

実験例 1 で得られた多孔性微小球を、空気雰囲気中において 500℃ で 20 時間焼成した後、X 線回折測定(Cu K  $\alpha$  線)を行った。

その結果を次頁に示す。

(以下余白)

い。

(ii) 硝酸鉄(Ⅲ)の溶解度が大きいので、水溶液の調製が容易である。

(iii) 硝酸鉄(Ⅲ)水溶液が比較的安定で、変質しにくいので、原料調製および反応を空気中で行うことができる。このため、特別の設備等を使用することなく酸化鉄多孔性微小球を製造することができ、低コストで製造することができる。

(iv) 製造時に副生成物として生成する硝酸塩が比較的低温で分解しやすく、除去しやすい。

また、この製造方法によって製造された酸化鉄多孔性微小球は、多孔性のために軽量である上、一様に球状を呈するため、粉体流動性に優れている。このため、本発明の酸化鉄多孔性微小球を、従来の酸化鉄粉末の代わりに、顔料、研摩材、粉末冶金原料、触媒、磁性材料、導電材料、電極などとして用いた場合には、分散性の向上、充填率の向上、製品形態の小型化、軽量化、高強度化を図ることができると共に、輸送効率、貯蔵効率を向上することができる。

回折ピーク(2 $\theta$ )	回折線の強度
24.2	30
33.2	100
35.7	78
49.5	35
54.2	42

上記の測定値は、ASTMカード 33-664 に記載されているヘマタイト( $\alpha$ -酸化鉄)の回折ピークとほぼ一致しており、このことから、焼成によってヘマタイトからなる多孔性微小球が得られたことが確認された。

「 発明の 効果 」

本発明によれば、粒径 0.1~20  $\mu\text{m}$  のほぼ完全な球状を呈し、しかも細孔径 2~60 nm の酸化鉄多孔性微小球を製造することができる。

このため、本発明の酸化鉄多孔性微小球の製造方法には、以下に示すような種々の優れた効果がある。

(i) 原料となる硝酸鉄(Ⅲ)が安価で入手しやすい。

さらに、この酸化鉄多孔性微小球は、吸着剤、吸湿剤、液体クロマトグラフィーまたはガスクロマトグラフィー用カラム充填剤、触媒担体として、あるいは中空構造を呈する粒子についてはマイクロカプセルとして用いることもできる。特に、マイクロカプセルとして用いた場合、壁材が水不溶性無機物質から構成されているため、通常の有機物質から構成されたマイクロカプセルと比較して、耐熱性、不燃性、耐水性、耐有機溶媒性に優れ、しかも強度が高くなる。

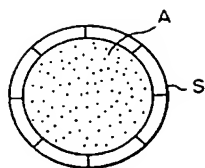
4. 図面の簡単な説明

第1図ないし第3図は、この発明の酸化鉄多孔性微小球の製造方法を説明する説明図である。第4図は、酸化鉄多孔性微小球の走査型電子顕微鏡写真であり、第5図は、この酸化鉄多孔性微小球の細孔分布を示すグラフである。

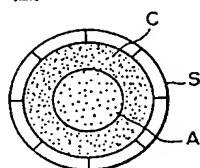
出願人 工業技術院長 飯塚幸三  
清水建設株式会社

特開昭64-83522 (5)

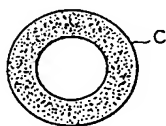
第1図



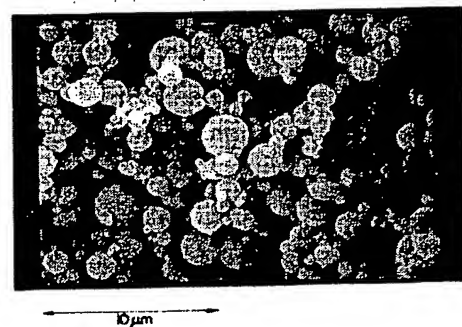
第2図



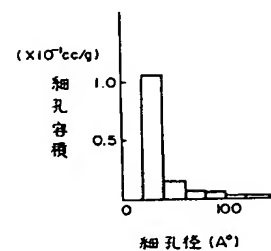
第3図



第4図



第5図



第1頁の続き

④Int. Cl.<sup>4</sup>

C 09 K 3/00  
 3/14  
 G 01 N 30/48  
 H 01 B 1/08

識別記号

庁内整理番号

L-7537-4H  
 X-6683-4H  
 C-7621-2G  
 8832-5E

特開昭64-83522(6)

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和62年11月2日

特許庁長官 殿

## 1. 事件の表示

昭和62年特許願第243289号

## 2. 発明の名称

酸化鉄多孔性微小球およびその製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(114) 工業技術院長 飯塚幸三  
(229) 清水建設株式会社

## 4. 代理人

東京都中央区八重洲2丁目1番5号 東京駅前ビル6F  
TEL. (275) 3921 代表

弁理士(6490) 志賀正 武

## 5. 補正の対象

(1) 明細書の「特許請求の範囲」の欄。

(2) 代理権を証明する書面。

## 6. 補正の内容

(1) 別紙のとおり補正する。  
特許請求の範囲の欄を

(2) 別紙のとおり委任状を提出します。

## 特許請求の範囲

(1) 酸化鉄から構成され、平均粒径0.1~20 $\mu$ mの範囲のほぼ完全な球状を呈し、多孔性構造を有し、かつ、約2~60nmの細孔径を有することを特徴とする酸化鉄多孔性微小球。

(2) 硝酸鉄(III)水溶液と界面活性剤を有機溶媒に溶かした溶液とを混合してW/O型乳濁液を調製し、次いでこのW/O型乳濁液と炭酸水素ナトリウム水溶液とを混合することを特徴とする酸化鉄多孔性微小球の製造方法。

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和63年6月2日

特許庁長官 殿

## 1. 事件の表示

昭和62年特許願第243289号

## 2. 発明の名称

酸化鉄多孔性微小球およびその製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(114) 工業技術院長 飯塚幸三  
(229) 清水建設株式会社

## 4. 代理人

東京都中央区八重洲2丁目1番5号 東京駅前ビル6F  
TEL. (275) 3921 代表

弁理士(6490) 志賀正 武

## 5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

## 6. 補正の内容

(1) 第8頁第15行目に「硝酸鉄(III)」とあるのを、「硝酸ナトリウム」と補正する。

(2) 第12頁の下から第4行目に「酸化鉄多孔性微小球をの」とあるのを、「酸化鉄多孔性微小球の」と補正する。



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**